



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08L 3/02, C08B 30/12		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/10539 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Juni 1992 (25.06.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/02295 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Dezember 1991 (03.12.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 38 732.1 5. Dezember 1990 (05.12.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse, D-4000 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : RITTER, Wolfgang [DE/DE]; am Bandenfeld 74, D-5657 Haan (DE). BERGNER, Rainer [DE/DE]; Kaiser-Friedrich-Strasse 18, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). KEMPF, Wolfgang [DE/DE]; Büchnerstr. 14, D-4047 Dormagen 1 (DE).		(74) Anwälte: VON KREISLER, Alek usw. ; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D-5000 Köln 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: STARCH-BASED MATERIALS AND/OR MOULDED PARTS MODIFIED BY SYNTHETIC POLYMER COMPOUNDS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) Bezeichnung: MIT SYNTHETISCHEN POLYMERVERBINDUNGEN MODIFIZIERTE WERKSTOFFE UND/ODER FORMTEILE AUF STÄRKEBASIS UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG (57) Abstract <p>Materials and/or moulded parts based on thermomechanically hydrolyzed starch at high pressures and temperatures, with the admixture of water and/or low-molecular plastifiers, contain thermoplastic synthetic polymer compounds intimately blended with starch. These materials and/or moulded parts are characterized by the fact that their content of synthetic thermoplastic polymer compounds is derived from aqueous polymer dispersions that contain a polymer phase dispersed in an aqueous phase and that are worked into the starch together with the aqueous phase, whereas the aqueous phase of the polymer dispersions is used for the starch disintegration. Preferably, these materials and/or moulded parts are produced according to a process during which the disintegration of the starch into a thermoplastic material is carried out together with the homogeneous blending of the aqueous polymer dispersions with the starch, in a single step of the process. A process is disclosed for producing such polymer modified materials or moulded parts. Preferably true starch is blended with the aqueous polymer dispersions and if necessary the other low-molecular plastifier, the mixture of several substances is subjected to starch disintegration, to form the thermoplastically processable starch, at high temperatures and pressures, at the same time as the blend is intensively mixed and/or kneaded, and if necessary the homogenized polymer mixture is shaped.</p>			

(57) Zusammenfassung Beschrieben werden Werkstoffe und/oder Formteile auf Basis einer bei erhöhten Drucken und Temperaturen und unter Zusatz von Wasser und/oder niedermolekularen Plastifizierungsmitteln thermomechanisch aufgeschlossenen Stärke, die eingemischte thermoplastische synthetische Polymerverbindungen in inniger Abmischung enthalten. Die erfindungsgemäßen Werkstoffe und/oder Formteile sind dadurch gekennzeichnet, daß sich ihr Gehalt an synthetischen thermoplastischen Polymerverbindungen aus wäßrigen Polymerdispersionen ableitet, die in einer wäßrigen Phase eine disperse Polymerphase aufweisen und zusammen mit der wäßrigen Phase in die Stärke eingearbeitet worden sind, wobei der Stärkeaufschluß unter Mitverwendung der wäßrigen Phase der Polymerdispersionen vorgenommen worden ist. Bevorzugt sind diese Werkstoffe und/oder Formteile in einem Verfahren gewonnen worden, in dem der Stärkeaufschluß zum thermoplastischen Material zusammen mit der homogenen Einmischung der wäßrigen Polymerdispersionen in die Stärke zu einem Verfahrensschritt zusammengezogen stattgefunden hat. Die Erfindung betrifft weiterhin ein solches Verfahren zur Herstellung derart polymer modifizierter Werkstoffe beziehungsweise Formteile, wobei man bevorzugt native Stärke mit den wäßrigen Polymerdispersionen und gewünschtenfalls den weiteren niedermolekularen Plastifizierungsmitteln vermischt, die Mehrstoffmischung bei erhöhten Temperaturen und Drucken unter gleichzeitiger intensiver Vermischung und/oder Verknnetung dem Stärkeaufschluß unter Bildung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke unterwirft und gewünschtenfalls das homogenisierte Polymergemisch formgebend verarbeitet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU+	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

+ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

Mit synthetischen Polymerverbindungen modifizierte Werkstoffe und/oder Formteile auf Stärkebasis und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft Verbesserungen bei der Gewinnung von Werkstoffen sowie daraus hergestellten Formteilen auf Basis modifizierter Stärke, die in inniger Abmischung mit thermoplastischen Polymerverbindungen vorliegt.

Zahlreiche Vorschläge aus den letzten Jahren beschäftigen sich mit dem Versuch hochmolekulare Polymerverbindungen natürlichen Ursprungs - und hier insbesondere Stärke - einem erweiterten Bereich möglicher Anwendungsgebiete zu erschließen. Diese Arbeiten bauen insbesondere auf der Erkenntnis auf, daß native Stärke zusammen mit beschränkten Mengen an Wasser und/oder weiteren Hilfsstoffen durch einen thermomechanischen Aufschluß zum thermoplastischen Material umgewandelt werden kann, dessen Verarbeitung in konventioneller Weise, zum Beispiel durch Spritzgußverfahren, möglich ist. Der thermomechanische Aufschluß unter Einsatz erhöhter Temperaturen und Drucke ist dabei insbesondere in konventionellen Extrudern möglich, die dem formgebenden Verarbeitungsschritt vorgeschaltet sind. Aus dem umfangreichen Schrifttum sei hier verwiesen auf die Veröffentlichung R.F.T. Stepto et al. Injection Moulding of Natural Hydrophilic Polymers in the Presence of Water, CHIMIA 41 (1987) Nr.3, 76 - 81, sowie die dort zitierte Literatur.

Umfangreiche Arbeiten beschäftigen sich mit der Verbesserung der Produkteigenschaften in der thermoplastifizierten Stärke durch Einsatz oder Mitverwendung ausgewählter organischer Hilfsflüssigkeiten beim Stärkeaufschluß, als Beispiel sei hier benannt die PCT-Patentanmeldung WO 90/05 161. Hier wird zur Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Stärke vorgeschlagen, der nativen oder natürlichen Stärke Zuschlagstoffe

beizumischen, welche die Schmelztemperatur der Stärke erniedrigen und dabei durch einen bestimmten Löslichkeitsparameter zusätzlich gekennzeichnet sind. Der Dampfdruck des Zuschlagstoffes sollte weiterhin im Schmelzbereich der Mischung aus Stärke und Zuschlagstoff kleiner 1 bar sein. Als Zuschlagstoffe sind insbesondere niedere polyfunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, 1,3-Butandiol, Di-glycerid, entsprechende Ether, aber auch Verbindungen wie Di-methylsulfoxid, Di-methylformamid, Di-methylharnstoff, Di-methylacetamid und die entsprechenden Monomethylderivate benannt.

Werkstoffe auf Basis derart thermoplastifizierter Stärke und die daraus hergestellten Formteile sind durch einen sehr stark eingeschränkten Gebrauchswert gekennzeichnet. Anlaß hierfür ist insbesondere die extrem ausgeprägte Hydrophilie des Materials. Der heute in weiten Bereichen angestrebte Ersatz von Polymerverbindungen synthetischen Ursprungs durch ein biologisch abbaubares Polymermaterial natürlichen Ursprungs wird dementsprechend mit der in dieser Form modifizierten Stärke nicht möglich.

Jüngere Vorschläge beschäftigen sich mit dem Versuch, thermoplastifizierte Stärke der geschilderten Art mit synthetisch gewonnenen wasserfesten Polymerverbindungen so zu vereinigen, daß die hydrophile Polymerverbindung auf Stärkebasis erhöhte Beständigkeit gegenüber hydrophilen Lösungsmitteln aufweist, gleichwohl aber substantielle Anteile des Werkstoffs beziehungsweise Formteils durch die thermoplastifizierte Stärke gebildet werden. Aus der einschlägigen Literatur wird verwiesen auf die PCT-Patentanmeldung WO 90/01 043. Beschrieben ist hier die Beschichtung von hydrophilen Polymeren, wie Stärke, mit ausgewählten aliphatischen Polyestern, die ihrerseits insbesondere durch Bakterien oder Pilze abbaubar sind. Beschrieben wird insbesondere die Beschichtung von Formteilen aus Stärke mit Polyestern aus niederen Hydroxycarbonsäuren wie Glykolsäure, Milchsäure, Hydroxybuttersäure und Hydroxyvaleriansäure. Da solche Schichtkombinationen schlecht aneinander haften wird eine Verbesserung der Haftung durch eine vorgängige Behandlung der Stärkeoberfläche und/oder durch Zugabe eines Lösungs-

oder Quellungsmittels für die Stärke zur Beschichtungslösung vorgeschlagen.

Einen anderen Weg - mit allerdings gleicher Zielsetzung - beschreibt die EP-A2 327 505. Geschildert sind hier Polymermischmaterialien, die aus einer Schmelze von wasserhaltiger destruktuierter Stärke und wenigstens einer im wesentlichen wasserunlöslichen synthetischen thermoplastischen Polymerverbindung gewonnen werden. Im einzelnen wird dabei wie folgt vorgegangen: Zunächst wird aus Stärke in unbehandelter oder vorbehandelter Form unter Zusatz von Hilfsstoffen wie hydrierten Fettsäuretriglyceriden, Lecithin und insbesondere Wasser durch Behandlung in einem Extruder bei erhöhten Temperaturen - beispielsweise 175°C - und den sich dabei einstellenden erhöhten Eigen drucken thermoplastifizierte Stärke gewonnen und zu Granulaten aufgearbeitet. Der Wassergehalt im Granulatkorn wird etwa auf den Bereich des Wassergehalts natürlicher Stärke (17 %) eingestellt. Diese Stärkegranulate werden dann in vorgegebenen Mischungsverhältnissen mit synthetischen Polymerverbindungen im Trockenzustand vermischt. Beispiele für solche thermoplastischen wasserunlöslichen Polymere synthetischen Ursprungs sind Polyethylen, Polystyrol, Polyacetale, Ethylen/-Acrylsäure-copolymere und Ethylen/Vinylacetat-copolymere. Die jeweiligen Polymergemische werden dann in konventioneller Weise auf einer Spritzgußvorrichtung bei einer Guttemperatur von 165°C, einer Zykluszeit von etwa 15 Sekunden einem Formpressdruck von etwa 1.600 bar und einem Rückdruck von etwa 75 bar zu Formteilen verarbeitet. Die untersuchten Mischungsverhältnisse im jeweiligen Polymergemisch liegen dabei im Bereich von 0,5 - 20 Gew.-% an zugesetzter Polymerverbindung synthetischen Ursprungs. Nachfolgend wird die Formbeständigkeit der Formteile bei Lagerung in hoher Luftfeuchte von Raumtemperatur bestimmt und mit der Formbeständigkeit entsprechender Formkörper auf Basis reiner thermoplastifizierter Stärke verglichen.

Die vorliegende Erfindung greift diesen zuletzt erörterten Vorschlag auf, thermoplastifizierte Stärke einerseits und thermoplastische, bevorzugt weitgehend wasserunlösliche Polymerverbindungen synthetischen Ur-

sprungs andererseits, in Abmischung miteinander zu bringen, um damit letztlich ein modifiziertes Polymermischprodukt zu erzeugen, dessen Eigenschaften wichtige Elemente sowohl aus dem Bereich der thermoplastifizierten Stärke als auch aus dem Bereich der jeweils eingesetzten synthetischen Polymerverbindungen miteinander vereinigt. So soll also einerseits insbesondere die Verrottbarkeit der durch die Erfindung beschriebenen Werkstoffe, beziehungsweise der daraus hergestellten Formteile, durch natürlichen Abbau gewährleistet werden können, während andererseits aber während des Gebrauchszeitraumes das polymere Mischgut sich durch deutlich verbesserte Gebrauchseigenschaften, beispielsweise erhöhte Wasserfestigkeit, auszeichnet.

Die Erfindung geht weiterhin von der Aufgabe aus, ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung der beschriebenen Polymerblends zu schaffen, das die Zusammenfassung und Gleichzeitigkeit des thermoplastischen Stärkeaufschlusses mit der Einmischung der synthetischen Polymerverbindungen ermöglicht und dabei die einfache Optimierung der homogenen Verteilung der miteinander zu vereinigenden Polymerkomponenten dadurch sicherstellt, daß die synthetischen Polymermaterialien in extrem feiner Teilchengröße - beispielsweise im Bereich von etwa 0,1 - 5 Mikron - zum Einsatz kommen.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung von polymermodifizierten Werkstoffen und/oder Formteilen auf Basis einer bei erhöhten Drucken und Temperaturen und unter Zusatz von Wasser und/oder niedermolekularen Plastifizierungsmitteln thermomechanisch aufgeschlossenen Stärke, die eingemischte thermoplastische synthetische Polymerverbindungen in wenigstens weitgehend homogener Abmischung enthält. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dabei dadurch gekennzeichnet, daß man das Stärkeeinsatzmaterial mit in an sich bekannter Weise hergestellten wäßrigen Polymer-dispersionen innig vermischt, die in wäßriger Phase eine disperse Phase des beziehungsweise der thermoplastischen synthetischen Polymer-

verbindung(en) enthält, wobei weiterhin diese Mehrstoffmischung bei erhöhten Temperaturen und Drucken unter gleichzeitiger intensiver Vermischung und/oder Verknetung dem Stärkeaufschluß unter Bildung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke unterworfen und gewünschtenfalls nachfolgend das gebildete homogenisierte Polymerengemisch formgebend verarbeitet wird.

Kennzeichnend ist für dieses neue Verfahren damit insbesondere, daß der Stärkeaufschluß mittels oder wenigstens unter Mitverwendung der wäßrigen Phase der eingemischten Polymer-dispersionen vorgenommen wird, wobei weiterhin zweckmäßigerweise die zwingenden Verfahrenselemente der möglichst homogenen Stoffvermischung und des thermomechanischen Stärkeaufschlusses in an sich bekannter Weise bei erhöhten Drucken und Temperaturen zusammen in einem Verfahrensgang erfolgen.

Die Erfindung betrifft dementsprechend in einer weiteren Ausführungsform Werkstoffe und/oder Formteile auf Basis thermomechanisch aufgeschlossener Stärke, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sich ihr Gehalt an synthetischen thermoplastischen Polymerverbindungen aus wäßrigen Polymer-dispersionen ableitet, die in einer geschlossenen wäßrigen Phase eine disperse Polymerphase aufweisen und zusammen mit der wäßrigen Phase in die Stärke derart eingearbeitet worden sind, daß der Stärkeaufschluß unter Mitverwendung der wäßrigen Phase der Polymer-dispersionen vorgenommen worden ist.

Die Erfindung betrifft schließlich in einer weiteren Ausführungsform die Verwendung der erfindungsgemäß gewonnenen polymer-modifizierten Werkstoffe als thermoplastisches Material zur Herstellung von Formkörpern, Folien und weiteren Verpackungsmaterialien, die sich im Vergleich mit nicht modifizierter thermoplastischer Stärke durch erhöhte Gebrauchsfestigkeit auszeichnen, bevorzugt aber gleichwohl durch natürliche Abbauprozesse vernichtet werden können, beispielsweise verrottbar ausgestaltet sind.

Einzelheiten zur erfindungsgemäßen Lehre

Ein wesentlicher Kern der erfindungsgemäßen Lehre liegt in der Auswahl der Angebotsform für die synthetischen Polymermaterialien, die als Mischungsbestandteil in die erfindungsgemäßen Werkstoffe beziehungsweise Formteile einzuarbeiten sind. Vorgeschlagen wird hier, diesen durch an sich bekannte Syntheseverfahren zu gewinnenden Polymeranteil in Form wäßriger Dispersionen einzusetzen, die in einer wäßrigen Phase das synthetische Polymermaterial in feinstdisperser Verteilung enthalten. Grundsätzlich lassen sich synthetische Polymerverbindungen beliebigen Ursprungs in solche wäßrigen Zubereitungsformen umwandeln, soweit die Polymerverbindungen ihrerseits hinreichend hydrolysestabil sind. Dem Fachmann sind hier zahlreiche Vorschläge des Standes der Technik bekannt.

Besonders eignen sich als synthetische Polymerkomponenten die leicht und billig zugänglichen wäßrigen Emulsionspolymer-produkte, die in an sich bekannter Weise durch Feinstemulgierung der polymerbildenden Monomerbestandteile in einer geschlossenen wäßrigen Phase und nachfolgende Polymerisationsauslösung erhalten werden. Zahlreiche großtechnische Handelsprodukte dieser Art finden heute beispielsweise bei der Herstellung von Beschichtungen, Anstrichmitteln, Klebstoffen und dergleichen Verwendung, wobei durch Wahl und Abstimmung der polymerbildenden Monomeren beispielsweise Einfluß genommen werden kann auf das Eigenschaftsbild im Polymeren, das letztlich durch Verschmelzen beziehungsweise Versinterung der Polymerteilchen miteinander gewünscht wird. Alle diese Möglichkeiten der Modifikation des Polymermaterials stehen auch der erfindungsgemäßen Lehre zur Verfügung. Die Produkteigenschaften der synthetischen Polymerverbindungen werden zu einem integralen Bestandteil des polymeren Mischgutes durch die Aufnahme der wäßrigen Phase der eingesetzten wäßrigen Polymer-dispersionen in die Stärke bei deren thermomechanischem Aufschluß, so daß letztlich die angestrebten innigen Mischungen der thermoplastisch verformbaren Polymerkomponenten auf Naturstoffbasis und auf Synthesebasis ausgebildet werden, beziehungsweise vorliegen.

Als synthetische Polymerverbindungen, die in wäßriger Dispersionsform beim erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen, sind insbesondere wenigstens weitgehend wasserunlösliche synthetische Polymerverbindungen geeignet, wie sie beispielsweise in der eingangs zitierten EP-A2 327 505 beschrieben sind. Diese ihrerseits insbesondere thermoplastischen Polymerverbindungen können dementsprechend bekannte Emulsionspolymerisate beziehungsweise -copolymerisate unterschiedlichster Art sein. Lediglich beispielhaft seien benannt Vinylpolymere wie Polyvinylester, z.B. Polyvinylacetat und/oder -propionat, Polystyrol, Polyacrylnitril, Polyvinylkarbazol, Polyacrylate und/oder Polymethacrylate - im nachfolgenden als Poly(meth)acrylate bezeichnet - aber auch beliebige Copolymerisate der hier genannten Stoffklassen. Andere Beispiele für geeignete Polymerverbindungen sind Polyurethane, Polyester und Polyamide.

Bevorzugte Syntheseharze im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre können sich durch den Verfahrensbedingungen angepasste Erweichungsbereiche auszeichnen, so daß synthetische Polymerverbindungen mit Schmelzpunkten oder wenigstens einer deutlichen Erweichung im Temperaturbereich von etwa 100°C bis 220°C, vorzugsweise im Bereich von etwa 100°C bis 190°C, bevorzugt sein können. In diesem Zusammenhang ist allerdings zu berücksichtigen, daß die erfindungsgemäße Lehre auch die Möglichkeit vorsieht, niedermolekulare organische Hilfskomponenten, wie niedere mehrfunktionelle Alkohole und/oder deren Teilether, mitzuverwenden. Zwar soll durch diese Hilfskomponenten in erster Linie Einfluß genommen werden auf die Umwandlung der Stärke zum thermoplastisch verarbeitbaren Material, gleichwohl können diese Hilfskomponenten auch eine Erweichung beziehungsweise die Schmelze der synthetischen Polymerverbindungen und damit ihre möglichst homogene Einarbeitbarkeit in das Polymerengemisch fördern.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht die wenigstens anteilsweise Mitverwendung solcher synthetischen Polymerkomponenten vor, die sich durch eine ausgewählte Kombination von gegensätzlichen Strukturelementen auszeichnen. Hierbei handelt es sich um die Kombina-

tion von ausgesprochen hydrophilen Strukturanteilen mit solchen Molekülanteilen, die ausgeprägten oleophilen Charakter aufweisen. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Aufbereitung und Herstellung der Polymergemische beziehungsweise -schmelzen kann über die hydrophilen Molekülanteile eine besonders intensive, gewöhnlich physikalische, gegebenenfalls aber auch echte chemische Anbindung des synthetischen Polymermoleküls an das hydrophile Stärkemolekül ausgelöst werden. Im Fertigprodukt kann dann - je nach Ausmaß und Konzentration der ausgeprägt oleophilen Molekülanteile - das Erscheinungsbild des Polymergemisches in die jeweils gewünschte Richtung gelenkt werden. So ist es also beispielsweise möglich, Intensität und/oder Ausmaß des hydrolytischen Angriffs unter Einsatzbedingungen so zu steuern, daß eine für den Gebrauchszeitraum hinreichende Wasserfestigkeit des polymeren Gemisches eingestellt wird, ohne dessen Abbaubarkeit durch natürliche Verrottung in Frage zu stellen.

Beispiele für ausgesprochen hydrophile Molekülelemente im synthetischen Polymeren sind beispielsweise Alkoholgruppierungen, Estergruppen, Ethergruppen oder gar freie Säuregruppen, beispielsweise Carboxylgruppen. Die oleophilen Eigenschaften des Gesamtmoleküls sind beispielsweise über Länge und Anteil reiner Kohlenwasserstoffreste im Polymeren steuerbar. Am Beispiel polymerer Vinylester und/oder polymerer (Meth)acrylsäureester wird das ersichtlich: Die Länge der esterbildenden Carbonsäuren in den Vinylesterderivaten, beziehungsweise der Alkohole in den (Meth)acrylsäureesterderivaten, nimmt Einfluß auf das Ausmaß der oleophilen Ausrüstung des fertigen Polymerblends. Langkettige Carbonsäuren beziehungsweise langkettige Alkohole - beispielsweise jeweils des Bereiches von C 12 bis C 22 - führen zu vergleichsweise stärkerer Ausbildung der oleophilen Eigenschaften als die Verwendung entsprechender kurzkettiger Komponenten. Über die Wahl und Zusammensetzung von Co-polymerisaten und/oder synthetischen Polymergemischen ist darüberhinaus zusätzlich die Möglichkeit gegeben, Einfluß auf weitere Gebrauchseigenschaften der Polymerblends beziehungsweise der daraus hergestellten Formkörper zu nehmen. Hier gilt das allgemeine Fachwissen der Chemie synthetischer Polymere.

In den erfindungsgemäßen Werkstoffen und/oder Formteilen macht üblicherweise die Stärke einen Mengenanteil von wenigstens etwa 40 - 50 Gew.-% aus. Es kann dabei zweckmäßig sein, daß die Stärke mehr als etwa 50 Gew.-% des von Wasser und niedermolekularen Plastifizierungsmitteln freien Feststoffgemisches ausbildet. Der Gehalt an synthetischen Polymerverbindungen liegt vorzugsweise im Bereich von wenigstens etwa 1 - 2 Gew.-% und macht häufig wenigstens etwa 5 Gew.-% aus, wobei es zweckmäßig sein kann, daß die Menge der synthetischen Polymerverbindungen im Bereich von etwa 10 - 45 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von etwa 25 - 40 Gew.-% liegt - Gew.-% bezogen auch hier auf das von Wasser und/oder niedermolekularen Plastifizierungsmitteln freie Feststoffgemisch.

Die wäßrigen Dispersionen der synthetischen Polymerverbindungen können ihrerseits bezüglich ihres Wassergehaltes weitgehend frei eingestellt und den Bedingungen des Misch- und Stärkeaufschlußverfahrens angepaßt werden. Üblicherweise werden wäßrige Emulsionspolymerisate mit geschlossener wäßriger Phase und einem Wassergehalt dieser wäßrigen Phase im Bereich von etwa 40 - 65 Gew.-% - Gew.-% hier bezogen auf wäßriges Emulsions(co)polymerisat - verwendet.

Die im Verfahren einzusetzende Stärke kann beliebigen Ursprungs sein. Stärkelieferanten wie Kartoffeln, Mais, Reis, die üblichen Getreidesorten und dergleichen sind hier in erster Linie zu nennen. Die Stärke wird im allgemeinen in Pulverform eingesetzt. Sie kann gewünschtenfalls Vorbehandlungen unterworfen werden, wie einer Partialtrocknung, einer Säurewäsche und/oder weiteren Vorbehandlungen zur insbesondere physikalischen Modifizierung der Stärke. Der Wassergehalt des insbesondere natürlichen Stärkeinsatzmaterials kann dabei in einem weiten Bereich schwanken und beispielsweise etwa 5 - 40 Gew.-% - bezogen auf Stärkeinsatzmaterial - ausmachen. Üblicherweise wird der Wassergehalt des Stärkeinsatzmaterials wenigstens etwa 10 Gew.-% betragen und liegt häufig im Bereich von etwa 10 - 25 Gew.-% - bezogen wieder auf Stärkeinsatzmaterial.

Neben oder anstelle eines Anteils des im Gemisch eingesetzten Wassers können niedere organische Weichmacher beziehungsweise Plastifizierungsmittel der eingangs genannten Art mitverwendet werden. In Betracht kommen dementsprechend hier insbesondere niedere polyfunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Glycerin und/oder deren Ether insbesondere Partialether. Der Mengenanteil solcher niedermolekularen organischen, insbesondere mit der Stärke verträglichen Hilfskomponenten liegt im Falle ihrer Mitverwendung bei wenigstens etwa 5 Gew.-%, zweckmäßigerweise im Bereich von wenigstens etwa 10 Gew.-% und insbesondere etwa 10 - 20 Gew.-% - bezogen auf Gesamtgemisch.

Das Misch- und Stärkeaufschlußverfahren wird in Vorrichtungen derart durchgeführt, wie sie für den thermoplastischen Aufschluß von Stärke mit Wasser und/oder niederen organischen Hilfskomponenten der geschilderten Art an sich bekannt sind. Der Misch- und Stärkeaufschlußschritt wird dementsprechend in geschlossenen Knetern oder vorzugsweise in Extrudern durchgeführt. Dabei werden die Verweilzeit und die Verarbeitungsbedingungen derart aufeinander abgestimmt, daß sowohl der thermoplastische Stärkeaufschluß wie eine möglichst homogene Vermischung der plastifizierten synthetischen Polymerkomponenten sichergestellt sind.

Die einzelnen Mischungskomponenten können der jeweils eingesetzten Arbeitsvorrichtung, beispielsweise also dem Extruder, im Einzugsbereich getrennt und vorzugsweise kontinuierlich in der jeweils benötigten Menge zugeführt werden. Bei dem Transport des Mehrkomponentengemisches im Extruder findet in den vorderen Abteilungen insbesondere der angestrebte Homogenisierungs- und Vermischungsvorgang statt. Es schließt sich eine Verarbeitungstrecke an, die unter Produkttemperaturen und Drucken gehalten wird, die zu dem angestrebten thermomechanischen Stärkeaufschluß führen. Wenigstens hier liegen die Produkttemperaturen oberhalb 100°C und vorzugsweise oberhalb 120°C, wobei Arbeitsbedingungen im Bereich von etwa 140 - 170°C, wenigstens in den Endphasen des Misch- und Stärkeaufschlußverfahrens, bevorzugt sind. Der sich einstellende Arbeitsdruck entspricht üblicherweise dem Eigendruck des

wasserhaltigen Stoffgemisches bei der vorgegebenen Arbeitstemperatur. Die Verweilzeiten des Mehrstoffgemisches unter den Arbeitsbedingungen betragen im allgemeinen nicht mehr als höchstens etwa 30 Minuten, vorzugsweise höchstens etwa 20 Minuten. Es kann zweckmäßig sein, mit Verweilzeiten des Mehrstoffgemisches wenigstens im Bereich der Temperatur- und Druckbedingungen zum Stärkeaufschluß von etwa 0,5 - 10 Minuten, vorzugsweise im Bereich von etwa 2 - 5 Minuten, zu arbeiten.

Der homogenisierte Polymerblend kann als Extrudat gewonnen werden und zu einem späteren Zeitpunkt beispielsweise einer formgebenden Verarbeitung zugeführt werden. Ebenso ist es aber auch möglich, das Polymermischprodukt unmittelbar im Anschluß an seine Gewinnung der formgebenden Verarbeitung zuzuführen, so wie es in der Eingangs zitierten Veröffentlichung in CHIMIA (1987) a.a.O. für die reine thermoplastifizierte Stärke beschrieben ist.

Gewünschtenfalls kann dem Polymerblend vor seiner formgebenden Verarbeitung wenigstens ein Anteil des zum Misch- und Aufschlußvorgang zugesetzten Wassers entzogen werden. Möglich ist das bereits durch Abdampfen eines entsprechenden Wasseranteils im Rahmen des Misch- und Aufschlußverfahrens nach der hinreichenden Verwirklichung der angestrebten Umsetzungen. Ebenso können aber auch die primär anfallenden Extrudate einer Nachtrocknung zur Wasserabreicherung unterworfen werden.

Die Lehre der Erfindung sieht gegenüber dem bisher bekannten einschlägigen Stand der Technik beträchtliche Vorteile vor. Wenn es auch im Prinzip bekannt ist, daß die klassischen Produktschwächen einer thermoplastischen Stärke, beziehungsweise daraus hergestellter Formkörper, durch Blends einer solchen thermoplastischen Stärke mit weniger hydrophilen Polymeren kompensiert werden können, so muß nach den bisher bekannten Verfahren doch immer mit einem vergleichsweise komplizierten Mehrstufenverfahren gearbeitet werden. Insbesondere fordert der Stand der Technik die getrennte Herstellung der Stärke in ihrer thermoplastischen Form, das heißt die Stärke liegt hier von vornherein für die

Abmischung mit den weniger hydrophilen synthetischen Polymerverbindungen bereits im Gemisch mit Lösungsmitteln wie Wasser oder Glycerin vor. Erfindungsgemäß entfällt diese Forderung. Das 2-Schritt-Verfahren, 1. Aufschluß der Stärke und Herstellung der thermoplastischen Stärke / 2. Herstellung der Polymerblends mit Stärke wird durch das einstufige Verfahren der geschilderten Art ersetzt. Für die synthetischen Polymerverbindungen kann von der billigsten Bezugsform solcher synthetischen Polymeren ausgegangen werden, wie sie bekanntlich in Form der Emulsions(co)polymerisate anfallen. Durch die feinste Korngröße dieser Emulsionspolymerisate, die bekanntlich im Mikronbereich liegt, ist zudem eine besonders einfache Einarbeitung im Vermischungsvorgang in das Stärkeeinsatzmaterial sichergestellt.

Beispiele

Beispiel 1

System Kartoffelstärke/Polyvinylacetatdispersion/Glycerin

Die Herstellung eines Blends aus thermoplastischer Stärke und Polyvinylacetat erfolgt durch die Coextrusion von 3 kg/h Kartoffelstärke (20 % Wasser) mit 3 kg/h einer mit Glycerin versetzten Polyvinylacetatdispersion (Wormalit PM 4239, Feststoffgehalt: 55 %; Schutzkolloid: Polyvinylalkohol), (Zusammensetzung: Polyvinylacetat: 32,4 %, Glycerin: 41,2 %, Wasser 26,5 %) in einem Extruder folgender Auslegung:

Extruder	: Werner & Pfleiderer; Continua 37
Arbeitsweise	: gleichläufiger Zweischneckenextruder
Schneckendurchmesser	: 37 mm
Länge	: 26 D
Drehmoment je Welle	: 90 Nm
Antriebsleistung	: 9,5 kW

In eine nicht beheizte Einzugszone werden die feste und flüssige Komponente ungemischt und an verschiedenen Stellen zudosiert. Zunächst erfolgt die Zudosierung der festen, pulverförmigen Kartoffelstärke über eine Dosierschnecke. Kurz dahinter (1D) erfolgt die Zudosierung der flüssigen, mit Glycerin versetzten, Polyvinylacetatdispersion mit Hilfe einer Zahnradpumpe von oben in den Extruder.

Die anschließende Mischstrecke sorgt für eine homogene Durchmischung der festen und flüssigen Phase. Um parallel eine Aufheizung der Mischung zu erzielen, wird der Extruder auf der Länge 5 D bis 12 D extern beheizt. (Heizmedium - Temperatur: 130°C) In der zweiten Hälfte des Extruders erfolgt ein thermomechanischer Aufschluß der Stärke durch das Glycerin sowie das Wasser der Dispersion, der zu einer Plastifizierung des Materials führt. Parallel findet eine Durchmischung

der in der geschmolzenen Form vorliegenden, thermoplastischen Stärke mit dem Polymeranteil der Dispersion statt.

Der Energieeintrag erfolgt sowohl durch externe Beheizung als auch durch die intensive mechanische Bearbeitung durch die Knetelemente. Auf der Länge 13 D bis 25 D beträgt die Heizmedium-Temperatur 95°C. Das thermoplastische Material wird durch eine Lochplatte mit 2 Löchern a 2,5 mm Durchmesser gedrückt, wodurch das Material in Form von flexiblen Strängen erhältlich ist.

Die am Extruder einzustellenden Verfahrensparameter, die sich daraus ergebenden Meßgrößen und die Rohstoffzusammensetzung sind aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich:

Extrudatherstellung

Rohstoffzusammensetzung:	40,0 % Kartoffelstärke
	16,2 % Polyvinylacetat (Wormalit PM 4239)
	20,6 % Glycerin
	23,6 % Wasser
Extruder	: W&P C37 (26 D)
Durchsatz	: 6 kg/h
Heizmedium-Temperatur:	
1. Hälfte	: 130°C
2. Hälfte	: 95°C
Temperatur im Extruder	: 110°C
Austritts-Temperatur	: 145 - 155°C
Drehzahl	: 160 UpM
Drehmoment	: 45 - 48 %
Verweilzeit	: 50 sec - 4 min
Aussehen	: weiß, undurchsichtig, Blasen glatte und glänzende Oberfläche
Mechanische Eigenschaften	: flexibel, schwer zu zerreißen
Reißfestigkeit	: 2 N/mm ²
Reißdehnung	: 300 %

-15 -

Klebrigkeit	: nein
Bemerkung	: keine Entgasung

Das primär erhaltene Extrudat wird in einem nachfolgenden Arbeitsschritt der Weiterverarbeitung auf einer Flaschenblasanlage zugeführt. Die dabei eingesetzten Arbeitsbedingungen sowie die Eigenschaften der auf diese Weise hergestellten Flaschen sind in der nachfolgenden Zusammenstellung angegeben.

Verarbeitung auf der Flaschenblasanlage

Extruder	: Bekum BM 201 (50 mm/20D)
Heiztemperatur	: 120°C (Einzug bis Düse)
Massetemperatur	: 130°C
Drehzahl	: 56 UpM
Blasluft	: 2 bar
Eigenschaften der Flasche	: blasenfrei, weiß, undurchsichtig glatte, glänzende Oberfläche schrumpft etwas Verformung unter Eigengewicht wasserundurchlässig für 5 Tage

In den nachfolgenden Beispielen 2 - 4 wird auf eine detaillierte Beschreibung der Extrusion verzichtet, da sie analog der aus Beispiel 1 ist. Weitere Beispiele (5 - 22) sind als Tabelle zusammengefaßt. Auch hier entspricht die prinzipielle Vorgehensweise der aus Beispiel 1. Die Tabelle enthält die Zusammensetzung und die Mengen der festen und der flüssigen Phasen, die separat in den Extrudern dosiert werden. Weiterhin sind die Extrusionsbedingungen und die Extrudateigenschaften aufgeführt.

Die Versuche wurden auf 2 Extrudern der Fa. Werner & Pfleiderer (Continua 37) mit geringfügig unterschiedlicher Länge durchgeführt. Die Schneckenkonfigurationen waren bei beiden Extrudern vergleichbar. Die

erste Hälfte der Schnecke enthielt neben normalen Förderelementen 2 linksgängige Rückmischelemente a 10 mm Länge. Der 2. Teil der Schneckenkonfiguration enthielt neben normalen Förderelementen 2 Knetelemente a 40 mm Länge. Die letzten 4 D der Schnecken waren aus Förderelementen mit erhöhter Steigung aufgebaut, um vor der Lochplatte höhere Drücke zu erzeugen. Gleichzeitig bestand an dieser Stelle die Möglichkeit zur Entgasung.

Die Drehzahl betrug bei allen Versuchen 160 UpM, und die Verweilzeit lag zwischen 40 sec und 5 min. Die Dispersionen der Wormalit-Typen PM 4239, PM 4739, PM 4770 und VN 4405 sind Handelsprodukte der Fa. Cordes & Co GmbH (Porta Westfalica), Mowilith DM 155 ist eine Poly-(vinylacetat-co-ethylen-co-acrylsäurederivat)-dispersion der Fa. Hoechst (Frankfurt) und Acronal 81 D eine wäßrige Dispersion eines Copolymers aus Acrylsäureestern unter Mitverwendung von Acrylnitril der Fa. BASF (Ludwigshafen). Die Bezeichnung FA/MAH steht für eine wäßrige Dispersion eines Copolymeren aus einem Fettacrylat und Maleinsäureanhydrid. Alle eingesetzten Polymerdispersionen haben in der Handelsform einen Feststoffgehalt von 45 - 60 %. Teilweise wurden diese Dispersionen, je nach Beispiel, mit Wasser und/oder Glycerin gemischt.

Beispiel 2

System Kartoffelstärke/Polyvinylacetatdispersion/Glycerin

Das Beispiel 1 wird im Prinzip wiederholt; die vorgenommenen Abänderungen sind aus der nachfolgenden Auflistung ersichtlich.

a. Extrudatherstellung

Verwendete Dispersionen: Polyvinylacetatdispersion.
(Wormalit PM 4239
Feststoffgehalt: 55%

-17 -

Schutzkolloid: Polyvinylalkohol
Fa. Cordes & Co GmbH (Porta
Westfalica))

Zusammensetzung der
flüssigen Phase:

36,7 % Polyvinylacetat
33,3 % Glycerin
30,0 % Wasser

Dosierung flüssige Phase:

3,5 kg/h

Dosierung Kartoffelstärke:

3,5 kg/h

Rohstoffzusammensetzung:

40,0 % Kartoffelstärke
18,4 % Polyvinylacetat
16,7 % Glycerin
25,0 % Wasser

Extruder:

Werner & Pfleiderer; Continua 37
(30 D)

Durchsatz:

7 kg/h

Heizmedium-Temperatur:

1. Hälfte

100°C

2. Hälfte

130°C

Temperatur im Extruder:

105°C

Austritts-Temperatur:

140 - 150°C

Drehzahl:

160 UpM

Drehmoment:

35 - 40 %

Verweilzeit:

1 min - 4,5 min

Aussehen:

weiß, undurchsichtig, Blasen,
fast glatte Oberfläche

Mechanische Eigenschaften:

flexibel

Reißfestigkeit:

2,5 N/mm²

Reißdehnung:

130 %

Klebrigkeit:

nein

Bemerkung:

keine Entgasung

b. Verarbeitung auf der Flaschenblasanlage

Erfindungsgemäße Polymerblends auf Stärkebasis können zu Verpackungsformkörpern mittels konventionell ausgerüsteter Blasaggregate verarbeitet werden. Vorteilhaft ist die Ausrüstung des Extruders mit Nutenextruder und gekühlter Einzugsbuchse. Der Blaskopf erzeugt gute Vorformlinge, wenn er mit einem Versetzstegdornhalter ausgerüstet ist.

Um eine gute Plastifizierung zu erhalten, sind jedoch die Verarbeitungsbedingungen wie folgt anzupassen:

Die Verarbeitungstemperatur ist vorzugsweise zwischen 120 und 150°C zu wählen. Die exakte Temperatur hängt vom Wassergehalt des Materials ab.

Innerhalb dieses Temperaturfeldes wird der Betriebspunkt gewählt, bei dem das Ausdampfen des Wassers noch nicht beginnt bzw. noch nicht zu Blasenbildung im Extrudat führt. Die Betriebstemperatur muß jedoch dicht an diesem kritischen Punkt liegen, damit eine bestmögliche Homogenität erreicht wird.

Der Druck zum Aufblasen des Vorformlings liegt zwischen 1 und 3 bar. Vorteilhaft ist ein Aufblasdruck von 1,5 bar mit anschließender Druckerhöhung auf ca. 6 bar.

Es hat sich gezeigt, daß ein abruptes Abkühlen des thermoplastischen Stärkepolymers an zu kalten Formwänden zu Versprödungen führen kann. Deshalb ist es sinnvoll, die Formtemperatur zwischen 16 und 24°C zu wählen.

Extruder:	Bekum BM 201 (50 mm / 20 D)
Heiztemperatur:	130°C (Einzug bis Düse)

-19 -

Massetemperatur:	138°C
Drehzahl:	56 UpM
Blasluft:	2 bar
Eigenschaften der Flasche:	leicht braun, undurchsichtig, vereinzelt Blasen, glatte, leicht glänzende Oberfläche, schrumpft etwas, aber ansonsten formstabil an Luft, wasserundurchlässig für 1 Tag

Die hier dargestellte Verarbeitung des Polymerblends auf der Flaschenblasanlage ist lediglich beispielhaft gewählt. Es kommen auch andere übliche Verarbeitungsverfahren in Betracht, wobei als Beispiele genannt seien Spritzgießen, Extrusion, Extrusionsblasen, Folienblasen.

Anwendungsgebiete bzw. -zwecke für die erfindungsgemäßen Polymerblends auf Stärkebasis sind beispielsweise Meßbecher für Pulver, Schöpflöffel, Schöpfbecher für Pulver, Tragegriffe, Folien, Folienbeutel, Barrierschichten für Sperrschicht-Karton, Portionspackungen, Hohlkörper, Flaschen, Verschlüsse, Dosierkappen, Ausgießhilfen, Pflanzentöpfe oder Geotextilien.

Beispiel 3

System Kartoffelstärke/Poly(vinylacetat-co-dibutylmaleinat)-dispersion/
Glycerin

Das Beispiel 1 wird im Prinzip wiederholt; die vorgenommenen Abänderungen sind aus der nachfolgenden Auflistung ersichtlich.

Extrudatherstellung

Verwendete Dispersion:	Polyvinylacetat-co-dibutyl- maleinat)dispersion (Wormalit PM 4739
------------------------	--

-20 -

Feststoffgehalt: 53 %
Schutzkolloid: Stärkeether
Fa. Cordes & Co GmbH
(Porta Westfalica))

Zusammensetzung der flüssigen Phase:	37,9 % P(VAc-co-DBM) 28,6 % Glycerin 33,6 % Wasser
Dosierung flüssige Phase:	3,7 kg/h
Dosierung Kartoffelstärke:	3,0 kg/h
Rohstoffzusammensetzung:	36,0 % Kartoffelstärke 20,8 % Polyvinylacetat 15,7 % Glycerin 27,5 % Wasser
Extruder:	Werner & Pfleiderer; Continua 37 (26 D)
Durchsatz:	6,7 kg/h
Heizmedium-Temperatur:	
1. Hälfte	150°C
2. Hälfte	150°C
Temperatur im Extruder:	140°C
Austritts-Temperatur:	159 - 161°C
Drehzahl:	160 UpM
Drehmoment:	27 %
Verweilzeit:	50 sec - 4 min
Aussehen:	weiß, undurchsichtig, Blasen, leicht rauhe Oberfläche
Mechanische Eigenschaften:	flexibel
Reißfestigkeit:	4,0 N/mm ²
Reißdehnung:	360 %
Klebrigkeit:	nein
Bemerkung:	keine Entgasung

Beispiel 4

System Kartoffelstärke/Poly(vinylacetat-co-dibutylmaleinat-co-butylacrylat)dispersion

Das Beispiel 1 wird im Prinzip wiederholt; die vorgenommenen Abänderungen sind aus der nachfolgenden Auflistung ersichtlich.

Extrudatherstellung

Verwendete Dispersion:	Poly(vinylacetat-co-dibutylmaleinat-co-butylacrylat)dispersion (Wormalit PM 4770 Feststoffgehalt: 60 % Schutzkolloid: Polyvinylalkohol Fa. Cordes & Co GmbH (Porta Westfalica))
Zusammensetzung der flüssigen Phase:	53 % P(VAc/DBM/BA) 47 % Wasser
Dosierung flüssige Phase:	2,5 kg/h
Dosierung Kartoffelstärke:	2,5 kg/h
Rohstoffzusammensetzung:	40,0 % Kartoffelstärke 26,5 % P(VAc/DBM/BA) 33,5 % Wasser
Extruder:	Werner & Pfleiderer; Continua 37 (30 D)
Durchsatz:	5 kg/h
Heizmedium-Temperatur:	
1. Hälfte	80°C
2. Hälfte	150°C
Temperatur im Extruder:	95°C
Austritts-Temperatur:	130 - 140°C
Drehzahl:	160 UpM
Drehmoment:	24 %
Verweilzeit:	1 min - 4,5 min
Aussehen:	weiß, undurchsichtig, viele Blasen, glatte und glänzende Oberfläche

Mechanische Eigenschaften:	flexibel
Reißfestigkeit:	$< 2 \text{ N/mm}^2$
Reißdehnung:	$< 50 \%$
Klebrigkeit:	nein
Bemerkung:	keine Entgasung

Weitere Beispiele zur Herstellung von mit synthetischen Polymerverbindungen modifizierten Werkstoffen und/oder Formteilen auf Stärkebasis durch Coextrusion von Stärken mit wäßrigen Polymerdispersionen sind nachfolgend tabellarisch zusammengefaßt.

R e z e p t u r

Bei- spiel	Festdosie- rung	F l ü s s i g d o s i e r u n g				
	(Stärke; 20% Was- ser) kg/h	Menge kg/h	Bezeich- nung der Disper- sion	Zusammensetzung		
				Synth. Polymer Gew.-%	Glycerin Gew.-%	Wasser Gew.-%
5	3,0	3,0	PM 4739	44,2	16,7	39,2
6	3,0	5,5	PM 4739	53	0	47
7	3,0	3,7	PM 4739	37,9	28,6	33,6
8	3,0	3,7	PM 4739	37,9	28,6	33,6
9	4,2	2,8	PM 4739	31,2	41,2	27,6
10	3,0	3,0	PM 4239	30,6	44,4	25,0
11	3,0	7,0	PM 4239	36,7	33,3	30,0
12	3,0	3,0	PM 4239	32,4	41,2	26,5
13	4,9	9,5	DM 155	37,0	31,5	31,5
14	2,2	2,2	VN 4405	42,9	28,6	28,6
15	2,2	2,2	PM 4239	31,2	41,2	27,6
16	3,0	4,5	FA/MAH	45,5	9,1	45,5
17	3,0	2,0	FA/MAH	45,5	9,1	45,5
18	2,1	2,1	PM 4770	35,3	41,2	23,5
19	3,0	2,0	PM 4770	40,8	23,1	36,2
20	2,5	2,5	PM 4770	53,0	0	47,0
21	3,0	2,0	Acr.81D	53,0	0	47,0
22	4,0	1,0	Acr.81D	53,0	0	47,0

Rohstoffzusammensetzung

Bei- spiel	Kartoffel- stärke Gew.-%	Synthet. Polymer Gew.-%	Glycerin Gew.-%	theoreth. Wasser- gehalt Gew.-%
5	40,0	22,1	8,3	29,6
6	28,0	34,5	0	37,5
7	44,0	17,0	12,9	26,1
8	44,0	17,0	12,9	26,1
9	48,0	12,5	16,5	23,0
10	40,0	15,3	22,2	22,5
11	24,0	25,7	23,3	27,0
12	40,0	16,2	20,6	23,3
13	27,2	24,4	20,8	27,6
14	40,0	21,8	13,9	23,9
				entfernt
15	40,0	16,2	20,6	23,3
16	32,0	27,3	6,0	34,7
17	48,0	18,2	4,0	29,8
18	40,0	17,7	20,6	21,8
19	48,0	16,3	9,2	26,5
20	40,0	26,5	0	32,2
21	48,0	21,2	0	30,8
22	64,0	10,6	0	25,4

E x t r u s i o n s p a r a m e t e r

Bei- spiel	Heizme- diumtemp. 1. Hälfte °C	Heizme- diumtemp. 2. Hälfte °C	Extruder- länge	Drehmo- ment %	Austritts- temp. Ex- truder- messung) °C	Austritts- temp. (separate Messung) °C
5	130	130	26 D	34	130	160
6	130	130	26 D	33	122	145
7	130	130	26 D	33	127	162
8	110	110	26 D	39	120	152
9	130	130	26 D	33	120	147
10	130	130	26 D	48	130	170
11	140	140	26 D	24	128	145
12	115	115	26 D	47	129	167
13	70	110	30 D	14	80	nb
14	90	140	30 D	30	125	nb
15	83	130	30 D	30	105	nb
16	100	160	30 D	5	80	nb
17	60	140	30 D	9	101	nb
18	80	140	26 D	16	105	130
19	80	145	26 D	22	105	130
20	80	145	26 D	24	95	120
21	80	150	26 D	24	105	130
22	80	130	26 D	30	106	135

nb= nicht bestimmt

Aussehen/Eigenschaften des Extrudates

Bei- spiel	Farbe	Flexibilität	Ober- fläche a)	Klebrig- keit	Löslich- keit in Wasser bei RT
5	weiß	spröde	4	nein	quillt
6	weiß	spröde	3	nein	quillt
7	weiß	spröde	3	nein	quillt
8	weiß	flexibel	1	nein	quillt
9	weiß	flexibel	2	nein	quillt
10	weiß	flexibel	1-2	nein	quillt
11	weiß	flexibel	1	nein	quillt
12	weiß	flexibel	3	nein	quillt
13	weiß-beige	matschig	3	ja	zerfällt
14	grau	spröde	3	nein	/
15	weiß	flexibel	2	nein	/
16	gelblich	weich	3	ja	zerfällt teilweise
17	weiß	spröde	2	nein	zerfällt
18	leicht grau	flexibel	2	nein	quillt
19	leicht grau	flexibel	3	nein	quillt
20	weiß	flexibel	2-3	nein	quillt
21	gelblich	flexibel	2	nein	quillt
22	gelblich	spröde	3	nein	quillt

a) Oberflächenbeurteilung:

1 : glatt und glänzend

2 : glatt, aber Blasen oder
ungleichmäßig

3 : leicht rau

4 : porös

5 : zerfleddert

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Werkstoffe und/oder Formteile auf Basis einer bei erhöhten Drucken und Temperaturen und unter Zusatz von Wasser und/oder niedermolekularen Plastifizierungsmitteln thermomechanisch aufgeschlossenen Stärke, die eingemischte thermoplastische synthetische Polymerverbindungen in wenigstens weitgehend homogener Abmischung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sich ihr Gehalt an synthetischen thermoplastischen Polymerverbindungen aus wäßrigen Polymer-dispersionen ableitet, die in einer wäßrigen Phase eine disperse Polymerphase aufweisen und zusammen mit der wäßrigen Phase in die Stärke eingearbeitet worden sind, wobei der Stärkeaufschluß unter Mitverwendung der wäßrigen Phase der Polymer-dispersionen vorgenommen worden ist.
2. Werkstoffe und/oder Formteile nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der thermomechanische Stärkeaufschluß zusammen mit der homogenen Einmischung der wäßrigen Polymer-dispersionen in die Stärke stattgefunden hat.
3. Werkstoffe und/oder Formteile nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie die thermoplastisch aufgeschlossene Stärke in homogener Abmischung mit wenigstens weitgehend wasserunlöslichen thermoplastischen synthetischen Polymerverbindungen, zum Beispiel Emulsions-(co)-polymerisaten, wie Polyvinylestern, Poly(meth)acrylaten und/oder entsprechenden Co-polymeren, Polyester, Polyamiden und/oder zusammen mit Polyurethan-harzen enthalten, wobei solche thermoplastischen Polymerverbindungen bevorzugt sein können, die polare Gruppen beziehungsweise Molekülbestandteile aufweisen und gegebenenfalls mit Molekülbestandteilen ausgeprägt oleophilen Charakters verbinden.
4. Werkstoffe und/oder Formteile nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die synthetischen Polymerverbindungen in

Mengen unterhalb etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von etwa 10 - 45 Gew.-%, enthalten (Gew.-% bezogen auf von Wasser und niedermolekularen Plastifizierungsmitteln freies Feststoffgemisch).

5. Werkstoffe und/oder Formteile nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Wasser und/oder niedermolekulare Plastifizierungsmittel in Mengen von wenigstens etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise von wenigstens etwa 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von etwa 20 - 40 Gew.-% - bezogen auf Gesamtgemisch - enthalten.
6. Werkstoffe und/oder Formteile nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als niedermolekulare Plastifizierungsmittel niedere polyfunktionelle Alkohole, insbesondere Glycerin, und/oder deren Ether enthalten, deren Mengenanteil bevorzugt im Bereich von etwa 10 - 20 Gew.-% - bezogen auf Gesamtgemisch - liegen kann.
7. Verfahren zur Herstellung der polymermodifizierten Werkstoffe beziehungsweise Formteile nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man native Stärke mit den wäßrigen Polymerdispersionen und gewünschtenfalls den weiteren niedermolekularen Plastifizierungsmitteln vermischt, die Mehrstoffmischung bei erhöhten Temperaturen und Drucken unter gleichzeitiger intensiver Vermischung und/oder Verknetung dem Stärkeaufschluß unter Bildung der thermoplastisch verarbeitbaren Stärke unterwirft und gewünschtenfalls das homogenisierte Polymergebisch formgebend verarbeitet.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den Mischvorgang und den Stärkeaufschluß in geschlossenen Knetern oder vorzugsweise Extrudern durchführt, und dabei die Verweilzeit und die Verarbeitungsbedingungen derart aufeinander abstimmt, daß sowohl der thermomechanische Stärkeaufschluß wie eine homogene

Einmischung der plastifizierten synthetischen Polymerkomponenten sichergestellt sind.

9. Verfahren nach Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Produkttemperaturen oberhalb 100°C und vorzugsweise oberhalb 120°C, insbesondere im Bereich von etwa 140 - 170°C wenigstens in den Endphasen des Misch- und Stärkeaufschlußverfahrens arbeitet.
10. Verfahren nach Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Verweilzeiten des Mehrstoffgemisches unter Arbeitsbedingungen im Bereich bis etwa 30 Minuten vorzugsweise im Bereich von etwa 0,5 - 10 Minuten und dabei insbesondere im kontinuierlichen Verfahren und unter dem sich bei der Verfahrenstemperatur im System einstellenden Eigendruck arbeitet.
11. Verfahren nach Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Mischung und Aufschluß der Polymerkomponenten in beheizten Extrudern durchgeführt wird, denen die Stärke - vorzugsweise als Stärkepulver - und die wäßrigen Polymer-dispersionen sowie gegebenenfalls die mitverwendeten niedermolekularen Plastifizierungsmittel im Einzugsteil zweckmäßigerweise getrennt voneinander zugeführt werden, während die homogenisierte und aufgeschlossene Polymermischung - gewünschtenfalls nach einer partiellen Abtreibung von Überschuß-wasser - als Extrudat gewonnen wird.
12. Verwendung der polymermodifizierten Werkstoffe nach Ansprüchen 1 bis 6, als thermoplastisches Material zur Herstellung von Formkörpern, Folien und Verpackungsmaterialien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP91/02295

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ : C08L 3/02; C08B 30/12		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C08L; C08J; C08B	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
P,X	EP, A, 0 404 727 (WARNER-LAMBERT COMPANY) 27 December 1990, see page 7, lines 5-57 see claims 1-7	1-12
A	EP, A, 0 327 505 (WARNER-LAMBERT COMPANY) 9 August 1989, cited in the application	
A	WO, A, 9 001 043 (TOMKA IVAN ET AL.) 8 February 1990, cited in the application	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
26 February 1992 (26.02.92)	11 March 1992 (11.03.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9102295
SA 53673**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 26/02/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0404727	27-12-90	JP-A- 3143934	19-06-91
EP-A-0327505	09-08-89	GB-A- 2214918	13-09-89
		AU-A- 2887689	03-08-89
		JP-A- 2014228	18-01-90
WO-A-9001043	08-02-90	AU-A- 3860989	19-02-90
		EP-A- 0378646	25-07-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 91/02295

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
 Int.Kl. 5 C08L3/02; C08B30/12

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C08L ; C08J ; C08B

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

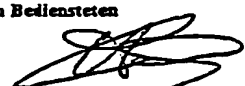
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
P,X	EP,A,0 404 727 (WARNER-LAMBERT COMPANY) 27. Dezember 1990 siehe Seite 7, Zeile 5 - Zeile 57 siehe Ansprüche 1-7	1-12
A	EP,A,0 327 505 (WARNER-LAMBERT COMPANY) 9. August 1989 in der Anmeldung erwähnt	
A	WO,A,9 001 043 (TOMKA IVAN ET AL.) 8. Februar 1990 in der Anmeldung erwähnt	

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. FEBRUAR 1992	11. 03. 92
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten LENSEN H.W.M. 

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9102295
SA 53673

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 26/02/92.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26/02/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0404727	27-12-90	JP-A- 3143934	19-06-91
EP-A-0327505	09-08-89	GB-A- 2214918	13-09-89
		AU-A- 2887689	03-08-89
		JP-A- 2014228	18-01-90
WO-A-9001043	08-02-90	AU-A- 3860989	19-02-90
		EP-A- 0378646	25-07-90

EPO FORM P002

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

This Page Blank (uspto)